



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001236976 A**(43) Date of publication of application: **31.08.01**

(51) Int. Cl. **H01M 8/04**  
**H01M 4/86**  
**H01M 4/96**  
**H01M 8/02**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **2000044094**(22) Date of filing: **22.02.00**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **ISONO TAKAHIRO**  
**KABUMOTO HIROKI**  
**KONNO YOSHITO**  
**YONEZU IKURO**

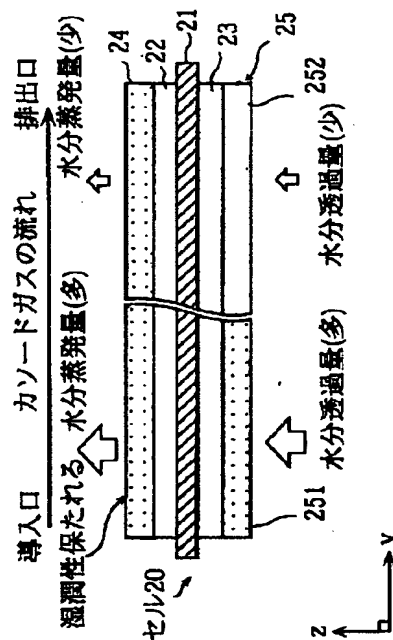
(54) **FUEL CELL**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high polymer fuel cell of or the like, capable of stably generating electricity by keeping a solid high polymer film in a wholly uniform wetted condition during operation.

**SOLUTION:** The region of an anode gas diffusion layer 25 opposed to the vicinity of a cathode gas introduction port (an opening 64) along the flow of a cathode gas is a first region 251 and the other region is a second region 252. A PTFE content in the first region 251 is controlled to 5% by weight of the anode gas diffusion layer 25 and a PTFE content in the second region 252 is to 30% by weight, thus providing the water permeability of the first region 251 more than that of the second region 252.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-236976

(P2001-236976A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/04  
4/86  
4/96  
8/02  
8/10

H 0 1 M 8/04  
4/86  
4/96  
8/02  
8/10

K 5 H 0 1 8  
H 5 H 0 2 6  
H 5 H 0 2 7  
E

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-44094(P2000-44094)

(22) 出願日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 株本 浩揮

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

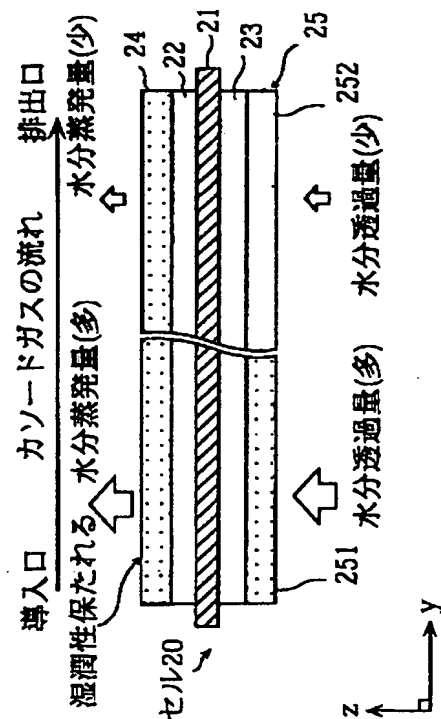
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 固体高分子型などの燃料電池において、運転時に固体高分子膜を全体にわたって均一的に湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 カソードガスの流れに沿って、カソードガス導入口（開孔部64）付近に対向するアノードガス拡散層25の領域を第一領域251、これ以外の領域を第二領域252とする。そして第一領域251中のPTFE含有量をアノードガス拡散層25の5wt%、第二領域252のPTFE含有量を30wt%にそれぞれ調整することによって、第一領域251の水分透過性を第二領域252よりも向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、

前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とするとき、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記アノードガス拡散層は、前記第二領域の撥水性よりも低いことにより、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記アノード側のガス拡散層には撥水材が含まれ、前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量よりも少ないことを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項4】 前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量の0.3～0.93倍であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池。

【請求項5】 前記第一領域の撥水材含有量が、アノード側のガス拡散層の10～90wt%であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池。

【請求項6】 前記撥水材はフッ素樹脂であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の型燃料電池。

【請求項7】 前記第一領域に親水材が含まれることにより、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項8】 前記アノード側のガス拡散層は、多孔性カーボンペーパーを芯体とし、前記第一領域に合わせて親水性カーボンブラックが充填され、前記第二領域に合わせて前記カーボンブラックよりも親水性の低い撥水性カーボンブラックが充填されてなることを特徴とする請求項7に記載の燃料電池。

【請求項9】 前記親水性カーボンブラックは比表面積が130m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求項8に記載の燃料電池。

【請求項10】 前記撥水性カーボンブラックは比表面積が100m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項8または9に記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子型燃料電池などの燃料電池において、セル内における固体高分子

膜の湿潤性を維持するための改良技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は通常、アノード側に水素を含むアノードガス、カソード側に酸素を含むカソードガス（酸化剤ガス）をそれぞれ供給し、水素と酸素を反応させて発電を行う。カソードガスには一般的に空気が用いられる。アノードガスには純水素ガスのほか、天然ガスやナフサ等の軽質炭化水素などの燃料ガスを改質して水素リッチな改質ガスとしたものが用いられる。

【0003】燃料電池には様々な種類があるが、近年では固体高分子膜を電解質とする固体高分子型燃料電池（PEFC; Polymer Electrolyte Fuel Cell）の研究が積極的になされている。固体高分子型燃料電池は、例えば図6に示す従来のセル周辺構成の厚み方向断面図のように、フッ素系陽イオン交換樹脂等からなる電解質の固体高分子膜201の一方の面にカソード202と他方の面にアノード203とを配し、これを2枚のガス拡散層間204、205の間に配したセル200の構成を持つ。実用的な固体高分子型燃料電池は、このような基本構造を単位セルとして多数積層し、高出力を得ている。

【0004】固体高分子型燃料電池は運転時において、固体高分子膜201のイオン導電性を高めて内部抵抗を下げるためにこれを湿潤させなければならない。セル200のカソード202側では発電反応によって生成水が生じるが、アノードガスやカソードガスをそのまま用いると、これらの周囲雰囲気中に水分が蒸発するので、固体高分子膜201を湿潤させるために例えば燃料電池に供給するアノードガスを予め加湿し、これによって固体高分子膜201を加湿する外部加湿方式が一般的に採られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記セル200の構成では、カソードガスがカソードガス拡散層204に対して最初に接触するカソードガス導入口付近（図中左上方付近）において、比較的大量の水分がカソードガス拡散層204側からカソードガス中に蒸発してしまい、セル200のカソードガス導入口付近における固体高分子膜201の湿潤性が、カソードガス排出口付近の固体高分子膜201の湿潤性よりも低くなる傾向がある。このように固体高分子膜201における湿潤性に勾配があるが、これに対してカソードガス排出口付近の固体高分子膜201を過度に湿潤させるように調整すると、セル200のカソードガス導入口付近における燃料電池の発電効率を低下させてしまうおそれがある。特に、電極面積の小さなセルや、固体高分子膜201が薄い（特に50μm程度に至る）場合には当該膜中の水分量が限られるので、この問題の影響が拡大することが予想され、その対策を早急に講じる必要がある。

【0006】このように、燃料電池の小型化と、その発電効率の維持を両立させるためには、いまだ技術改良の

余地があると考えられる。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は固体高分子型などの燃料電池において、運転時に固体高分子膜を全体にわたって均一的に湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決する手段】上記課題を解決するため、本発明は固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池において、前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とするとき、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成とした。

【0008】これによって、カソード側の酸化剤ガス導入口付近から固体高分子膜の水分が蒸発しても、アノード側から十分な量の水分が良好に透過して固体高分子膜に供給されるので、固体高分子膜の乾燥が抑制され、その湿潤性を均一的に保つことができる。したがって固体高分子膜の導電性が保持され、安定した発電が行われることとなる。

【0009】このような水分透過性の調整は、アノード側のガス拡散層の撥水性を第一領域と第二領域とで異なるように調節することによって実現できる。これは具体的には、前記アノード側のガス拡散層に撥水材を含ませ、前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量よりも少なくなるように設定することによって実現できる。

【0010】なお、ここでいう水分透過性は、具体的にはガス拡散層の片面側に水を接触させ、反対側に透過した水の量をガス中に蒸発させて、その水蒸気量から算出測定することができる。この場合、撥水材の一例としてはフッ素樹脂を用いることができる。また、アノード側のガス拡散層の水分透過性の調整は、前記第一領域に親水材を含ませ、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高くなるように構成しても実現することができる。これは具体的にはアノード側のガス拡散層を多孔性カーボンペーパーの芯体を用いて作製し、前記第一領域に親水性カーボンブラックを充填し、前記第二領域に前記親水性カーボンブラックより親水性の低い撥水性カーボンブラックを充填することによって実現できる。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】1. 実施の形態1

以下、本発明の燃料電池の一適用例（固体高分子型燃料電池）について説明する。

#### 1-1. セルユニットの構成

図1は、かかる本実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。本図に示すように、セルユニット10は全体として、カソード側チャンネルプレート60とアノード側チャンネルプレート50との間にセル20を配した構成を持つ。

【0012】セル20は固体高分子膜21、電極22、23（カソード22、アノード23）、カソードガス拡散層24、アノードガス拡散層25等で構成される。なお図1において、アノード23は固体高分子膜21の下面側にあるので破線で表示している。このセル20のカソード22側が、ガasket 40を介してカソード側チャンネルプレート60に重ねられている。また、アノード23側はガasket 30を介してアノード側チャンネルプレート50に重ねられている。これらカソード22とアノード23は各電極触媒が担持されたシート状成型体であって、触媒層とも呼ばれる。

【0013】カソード22とカソード側チャンネルプレート60の間、並びにアノード23とアノード側チャンネルプレート50の間には、前記各ガス拡散層24、25がそれぞれ介挿されている。これら各ガス拡散層24、25は、電極22、23とチャンネルプレート50、60との電流の流れを確保するものであって集電体層とも称される。アノード側チャンネルプレート50はフェノール樹脂などの樹脂材料にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、アノードガス拡散層25と対向する面（図1では下面）において、x方向を長手方向としてy方向に一定間隔毎にリブ56が並設され、これにより同方向にアノードガス（純水素または水素リッチな改質ガス）を流通させるチャンネル55が形成されている。

【0014】なお、本実施の形態1およびこれ以降の実施の形態において、アノードガスは加湿されてセルユニット10に供給されるものとする。カソード側チャンネルプレート60はアノード側チャンネルプレート50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、カソードガス拡散層24と対向する面において、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブが並設され、これにより同方向にカソードガス（空気などの酸化剤ガス）を流通させるチャンネルが形成されている。

【0015】さらに、固体高分子膜21、ガasket 30、40、アノード側チャンネルプレート50、カソード側チャンネルプレート60には内部マニホールドを形成するために、各主面の四隅に開孔部61～64、41～44、211～214、31～34、51～54（44、214、34、54は不図示）が設けてあり、このうち開孔部53、33、213、43、63によりアノード側チャンネルプレート50のチャンネル55にアノードガスが供給され、開孔部51、31、211、41、61から排出される。また、開孔部54、34、214、44、64によりカソード側チャンネルプレート60のチャンネルにカソードガスが供給され、開孔部52、32、212、42、62から排出される。

【0016】このような各開孔部31、…のうち、カソー

ドガス拡散層24へのカソードガス導入口としては開口部64が位置する。なおセルユニット10は、実際には高出力の電力が取り出せるように仕切板を介して複数個積層され、その両端が一对の端板で固定された構成(セルスタック)に組み上げられている。

【0017】ここにおいて、本実施の形態1の主な特徴はセル20の構成にある。次に、固体高分子膜21を中心とするセル20の各構成について詳細に説明する。

#### 1-2. セル構成

固体高分子膜21は、パーフルオロカーボンスルホン酸などのフッ素系陽イオン交換樹脂からなる電解質膜であり、ここでは面積 $144\text{cm}^2$ 、x方向幅 $12\text{cm}$ ×y方向長さ $12\text{cm}$ ×z方向厚さ約 $50\mu\text{m}$ のサイズに設定されている。

【0018】電極22(23)は、固体高分子膜21よりやや小型のカーボンブラックからなる膜状電極(電極面積 $100\text{cm}^2$ 、x方向幅 $10\text{cm}$ ×y方向長さ $10\text{cm}$ ×z方向厚さ $20\mu\text{m}$ )であって、当該電極22、23とサイズがほぼ同じカソードガス拡散層24(アノードガス拡散層25)の表面に積層しており、固体高分子膜21の主面の中央部分に合

わせて、ホットプレスにより圧着されている。

【0019】なお各ガス拡散層24、25は、厚みが約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーを芯体とし、これにカーボンブラックが充填されて構成される。当該各ガス拡散層24、25には、このほかに撥水材としてPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)が塗布されている。なお撥水材としては、このほかにテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体の中から選択することができる。

【0020】ここにおいて本実施の形態1の特徴は、アノードガス拡散層25が、セルユニット10内に導入されるカソードガスの流通方向(y方向)に沿って、撥水性の低い(例えば従来より撥水性の低い)第一領域251と、撥水性の高い第二領域252に分けられている点にある。これにより、撥水性の低い第一領域251が、固体高分子膜21および電極22、23を介し、z方向でカソードガス導入口付近(開口部64付近)のカソードガス拡散層24に対

向した構成となっている。

【0021】なお第一領域251と第二領域252の各面積は、ここでは一例として互いに等面積( $50\text{cm}^2$ )に設定してあるが、本発明はこれに限らず、適宜面積を調節するように(例えば第一領域251をアノードガス拡散層25の1/3の面積に相当するように)してもよい。

#### 1-3. セルの作製方法

ここでは実施の形態1のセル20の作製方法を説明する。

【0022】まず固体高分子膜として、フッ素系陽イオン交換樹脂膜(例えば厚み $50\mu\text{m}$ のDuPont社製Nafion11

2膜)を所定の寸法に合わせて用意する。なお固体高分子膜はフッ素系に限らず、これ以外の陽イオン交換樹脂であってもよい。アノードガス拡散層は、まず厚さ約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーをPTFE分散溶液(PTFE/イソプロピルアルコール溶液)に浸漬する。この浸漬後、さらにカーボンペーパーの前記第二領域252に相当する領域にPTFE分散溶液を噴霧し、第一領域251と第二領域252とに対応する領域のPTFEの含浸量に差をつける。このときのPTFEの含浸量は、例えば第一領域251が10wt%、第二領域252が30wt%となるように調整する。その後、カーボンペーパーを約 $380^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させてアノードガス拡散層を完成する。

【0023】カソードガス拡散層は、厚さ約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーをPTFE分散溶液に含浸させる。このときPTFEの含浸量が全体的に25wt%になるように調整し、約 $380^\circ\text{C}$ で1時間焼成して作製する。このように作製した各ガス拡散層の表面に、白金担持カーボン:Nafion:PTFEの重量比が100:20:10になるように調整したスラリーを塗布し、これを乾燥させてガス拡散層上に厚み約 $20\mu\text{m}$ の触媒層を形成する。

【0024】以上で作製した各構成要素を、アノードガス拡散層、アノード、固体高分子膜、カソード、カソードガス拡散層の順になるように積層し、ホットプレス処理( $150^\circ\text{C}$ 、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、60sec)によって一体化する。これによりセル20が完成される。

#### 1-4. 燃料電池の動作と本実施の形態1の効果

このような固体高分子型燃料電池の稼働時においては、アノードガスとして加湿した水素ガス、カソードガスとして空気を供給する。これにより、アノード側に供給されるアノードガスの水素はプロトン( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ )となり、固体高分子膜21中のスルホン酸基近くに保持された水などを伝ってカソード22側へ移動する。一方、カソード側に供給されるカソードガスの酸素は固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと化合して水を生じる( $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )。この化学反応機構(発電反応)によって生成する水、またはこれに加えてアノードガスとともにセルユニット10に供給される加湿水(外部加湿方式の場合)により、固体高分子膜21は湿潤状態になり、その内部抵抗が低下して導電性を呈する。一方、固体高分子膜21からは電極22、23を介し、主にカソードガス中に水分が蒸発する。固体高分子膜21の湿潤度は、これらの加湿水、生成水、蒸発水のバランスによって定まる。

【0025】ところで従来はこのような燃料電池の稼働中、前記図6の従来のセル周辺構造の厚み方向断面図に示すように、カソードガス拡散層204のカソードガス導入口付近(図中左上方付近、なお本実施の形態1では開口部64付近に相当する)において、固体高分子膜201の水分がカソードガス中に過度に蒸発する傾向があった。これは導入直後のカソードガスが比較的乾燥状態にある

ことが原因と考えられるが、これによってカソードガス導入口付近における固体高分子膜201の湿潤性が失われて導電性が低下し、発電効率に悪影響を生じる傾向があった。

【0026】そこで本実施の形態1では、開口部64付近のカソードガス拡散層24に固体高分子膜21を介して対向するアノードガス拡散層25の領域（第一領域251）の撥水性を低減し、この部分の水分透過性を高めた構成とした。これによって、図2の本実施の形態1におけるセル周辺構造の厚み方向断面図に示すように、開口部64付近のカソードガス拡散層24から固体高分子膜21の水分が蒸発しても、アノードガス拡散層25の第一領域251からアノードガス中の水分が固体高分子膜21に十分に供給され、湿潤状態が保たれる。その結果、固体高分子膜21の導電性は均一化が図られ、良好な安定性のもとに優れた発電効率を発揮することが可能となる。

【0027】以下、本発明の別の実施の形態について説明する。

## 2. 実施の形態2

本実施の形態2の全体的な構成は図1に示したものとほぼ同様であり、その主たる特徴はアノードガス拡散層25にある。

### 2-1. セル構成

実施の形態1では、アノードガス拡散層25の第一領域251と第二領域252とで撥水材の含有量を調節する例を示した。本実施の形態2では、アノードガス拡散層25の芯体となる多孔性カーボンペーパーに対し、第一領域251に相当する領域に親水性カーボンブラックを充填し、第二領域252に相当する領域に撥水性カーボンブラックを充填した構成を特徴とする。このような構成により、第1領域の水分透過性が第2領域の水分透過性よりも高いアノードガス拡散層25となっている。

### 【0028】2-2. セルの作製方法

ここでは実施の形態2のアノードガス拡散層の作製方法を説明する。アノードガス拡散層は、厚さ約200 $\mu$ mの多孔性カーボンペーパーをPTFE分散溶液に浸漬する。この後、カーボンペーパーを380℃で1時間焼成し、PTFE含有量が15wt%になるように調整する。

【0029】次に、互いに比表面積の異なる2種類のカーボンブラックaおよびbを用意する（aとbの一例、a；\*40

\*比表面積56m<sup>2</sup>/gのデンカブラック（電気化学工業製）、b；比表面積254m<sup>2</sup>/gのバルカンXC-72（キャボット製））。これらのカーボンブラックaおよびbの分量をそれぞれ調合し、PTFEと混合してスラリーとし、調合の仕方によってカーボンブラックの親水性および撥水性を設定する。カーボンブラックの比表面積が大きいほど親水性が高まり、小さいほど撥水性が高まる。本実施の形態2では、カーボンペーパーの第一領域に比表面積が140m<sup>2</sup>/gになるように調合したカーボンブラック（これを親水性カーボンブラックとする）、第二領域に比表面積が56m<sup>2</sup>/g（デンカブラック100%）のカーボンブラック（これを撥水性カーボンブラックとする）の各スラリーをそれぞれ塗布し、各カーボンブラックを充填する。そしてこの後、380℃、1時間の焼成を行う。

【0030】以上でアノードガス拡散層が作製される。

### 2-3. 本実施の形態2の効果

以上の構成を有する本実施の形態2の燃料電池によれば、稼働時には第一領域251における比表面積の大きい親水性カーボンブラックによってアノードガス中の水分が確保され、固体高分子膜21側への水分透過性が良好になる。したがって実施の形態1と同様に、カソードガス導入口付近において固体高分子膜21が乾燥するのが効果的に抑制される。

【0031】また本実施の形態2では、親水性および撥水性カーボンブラックのブレンドの仕方によって、アノードガス拡散層25の水分透過性の微妙な調整が行えるといった利点も有している。

## 3. 性能比較実験

### 3-1. 各セルの作製

本発明の効果を確認するため、実施の形態1および2に基づいて複数のセルを作製し、発電試験を行った。

【0032】実施の形態1のセルとしては、第二領域252のPTFE含有量を30wt%に固定しつつ、第一領域251のPTFE含有量を5~28wt%の間で変化させて5種類作製し、これらをセル1~5とした。また第一領域251と第二領域252の各PTFE含有量が同一（30wt%）のものを作製し、これを比較例セル6とした。これらのセル1~6の仕様を表1に示す。

### 【0033】

【表1】

【0034】次に実施の形態2のセルとしては、第二領域252のカーボンブラックの比表面積を $56\text{m}^2/\text{g}$ に固定しつつ、第一領域251のカーボンブラックの比表面積を $85\sim 254\text{m}^2/\text{g}$ の間で変化させて4種類作製し、これらをセル8～11とした。またこれとは逆に、第一領域251のカーボンブラックの比表面積を $254\text{m}^2/\text{g}$ に固定しつつ、第二領域252のカーボンブラックの比表面積を $56\sim 140\text{m}^2/\text{g}$ の間で変化させて4種類作製し、これらをセル13～16とした。

\*6とした。さらに、第一領域251と第二領域252の各カーボンブラックの比表面積が同一 ( $56\text{m}^2/\text{g}$  および  $254\text{m}^2/\text{g}$ ) のものを2種類作製し、これを比較例セル7および12とした。

【0035】これらのセル7～16の仕様を表2に示す。

【0036】

【表2】

	ガス入口側カーボンブラック の比表面積: C ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ガス出口側カーボンブラック の比表面積: D ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
セル7	56	56
セル8	85	56
セル9	95	56
セル10	140	56
セル11	254	56
セル12	254	254
セル13	254	140
セル14	254	95
セル15	254	86
セル16	254	56

【0037】このように作製したセル1～16を以下の条件で運転し、セル電圧の経時変化を調べた。

(運転条件)

電流密度 ;  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル内運転温度 ;  $80^\circ\text{C}$

燃料ガス ; 純水素

酸化剤ガス ; 空気

燃料ガス利用率 ; 70%

酸化剤ガス利用率 ; 40%

加湿条件 ; 燃料ガス加湿温度  $90^\circ\text{C}$ 、酸化剤ガスは無加湿

運転時間 ; 起動後安定したとき (数十時間後) のセル電圧の性能で測定比較

以上の運転条件により得られた各セル1～16の実験データを図3～図5にまとめた。図3はセル1～6、図4はセル7～11、図5はセル12～16の各実験データをそれぞれ示している。なお各図中において、Aは第一領域のPTFE含有量、Bは第二領域のPTFE含有量、Cは第一領域のカーボンブラック (親水性カーボンブラック) の比表面積、Dは第二領域のカーボンブラック (撥水性カーボンブラック) の比表面積をそれぞれ表す。

【0038】これらについて順次考察を行う。

### 3-2. 実験結果の考察

まず図3から、セル2～5は、セル1および比較例セル6に比べて優れたセル電圧を発揮することが窺える。これは、固体高分子膜からカソードガス中へ蒸発した水分が、第一領域251から固体高分子膜中に供給されるアノードガスの水分によって補われ、膜の湿潤性が均一に維持された結果、良好な導電性が保たれたことを裏付ける

ものとみられる。

【0039】ここで、第一領域のPTFEの含有量を低下させたにもかかわらず性能が比較的優れなかったセル1に関しては、その特性結果を示した理由について次のように推論することができる。第一領域中の撥水材であるPTFEは、その量が少なくなるほど固体高分子膜に対して高い水分透過性を示し、当該固体高分子膜の湿潤性を確保できる反面、量が少なすぎるとこの領域のアノードガス拡散層の撥水性が悪化して水が滞留してしまい、アノードガスのガス拡散性能の低下を招いてしまう。

【0040】しかしながらセル2～4のように、PTFEの含有量を適切に低減した構成の場合には、ガス拡散層中に酸化剤ガスが程良く供給されながらも、固体高分子膜の湿潤性とガス供給量とのバランスをとることができる。このような実験結果より、第二領域に対する第一領域のPTFE含有量の比は、 $0.3\sim 0.93$ の間に収まる程度が特に望ましいと言える。

【0041】また、ここでは詳細な説明を省くが、アノードガス拡散層における第一領域中のPTFE含有量は、表現を変えれば $10\text{wt}\%$ 以上 $90\text{wt}\%$ 以下の範囲が適当であることがわかっている。 $10\text{wt}\%$ 未満の場合には、上記セル1の性能と同様になってしまい、 $90\text{wt}\%$ を超えるとカーボンペーパーが目詰まりを起こすので望ましくない。

【0042】続いて図4を見る。ここではセル7～11の実験データを示している。当図が示すように、第一領域のカーボンブラックの比表面積が増大する (親水性が増大

する)に従ってセル電圧が増加する。特に、第一領域のカーボンブラックの比表面積が $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上になると(セル10および11)、セル電圧の増加が顕著になる。このように第一領域のカーボンブラックの比表面積が増大すると、カーボンブラックの親水性が増大してアノードガス拡散層の水分透過性がよくなり、カソードガス導入口付近の固体高分子膜に水分が良好に補給されるようになる。ここで実際に作製できるセル構成を考慮すると、第一領域のカーボンブラック(親水性カーボンブラック)の比表面積の好ましい範囲は、 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上とい

うことができる。  
【0043】また、次の図5に示されるように、第二領域のカーボンブラックの比表面積が約 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下になり、撥水性が向上すると(セル14~16)、第二領域に対向するカソードガス拡散層内の水の滞留が改善され、この領域のガス拡散性が向上して、セル電圧の増加が顕著になる。ここで実際に作製できるセル構成を考慮すると、第二領域のカーボンブラック(撥水性カーボンブラック)の比表面積の好ましい範囲は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下とい

うことができる。  
【0044】なお、ここで図4におけるセル12やセル13のように、第二領域のカーボンブラックの比表面積が高いと、当該カーボンブラックの水分透過量が多くなり、第二領域に対向するカソードガス拡散層内に水の滞留が生じる。この結果、発電効率が悪くなるので、あまり望ましくない。

#### 4. その他の事項

上記各実施の形態では、カソードガスとアノードガスの流れがx-y方向で直交するセルユニットに基づいて説明したが、セルユニットの構成はこれに限定せず、例えば各ガスの流れが平行な構成のセルユニットであってもよい。

【0045】また本発明は、実施の形態で挙げた構成よりも小さいセル構成や、固体高分子膜が薄い(特に $50\mu\text{m}$ 程度に至るほどの厚み)を有する場合に適用してもよい。これらの構成では、固体高分子膜中に存在する水分量が比較的限られるので、本発明により保湿効果を得る

ことによって、いっそう発電効率を向上させることが可能となる。

#### 【0046】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明は固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通することにより発電する燃料電池であって、前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とするとき、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であるため、カソードガス導入口付近からの固体高分子膜の水分が、カソードガス中に蒸発しても、アノードガス中の水分が良好に固体高分子膜に吸収され、固体高分子膜の湿潤性が均一に保たれる。この結果、安定した発電を行うことが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】実施の形態1のセル周辺構成の断面図である。

【図3】実験結果を示すグラフ(セル1~6)である。

【図4】実験結果を示すグラフ(セル7~11)である。

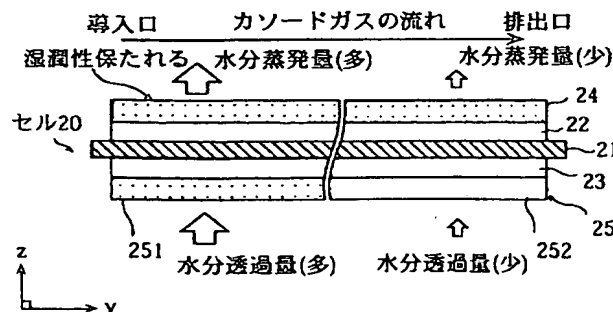
【図5】実験結果を示すグラフ(セル12~16)である。

【図6】従来のセル周辺構成の断面図である。

#### 【符号の説明】

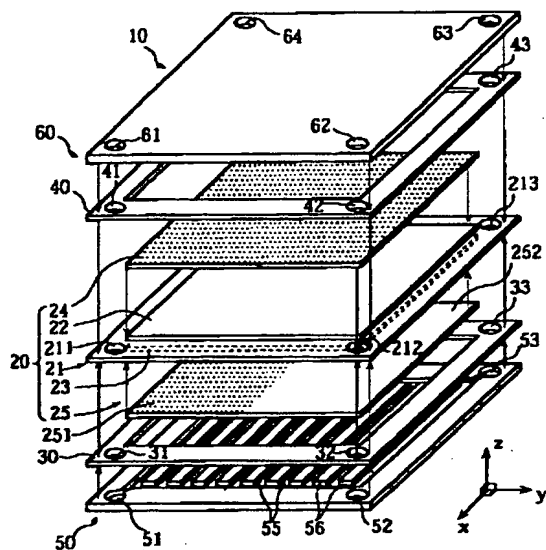
セルユニット
セル
固体高分子膜
カソードガス拡散層
アノードガス拡散層
第一領域
第二領域

【図2】

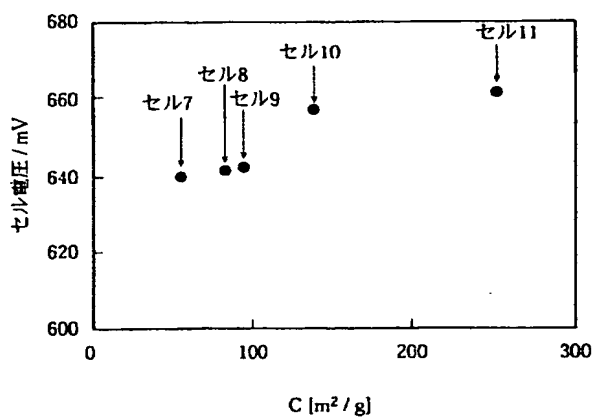




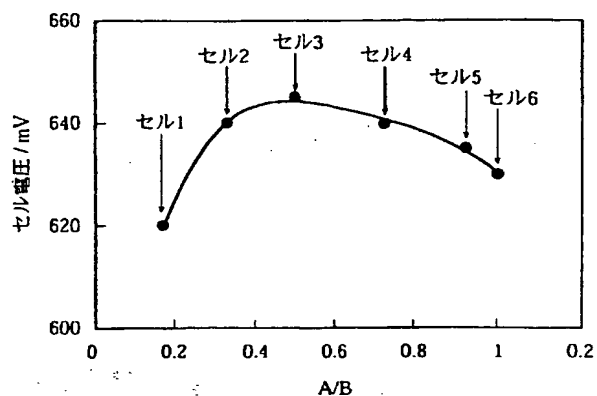
【図1】



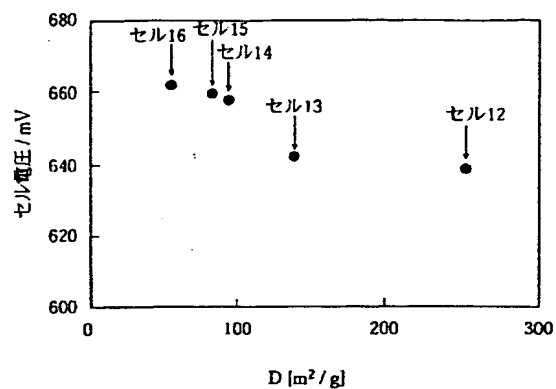
【図4】



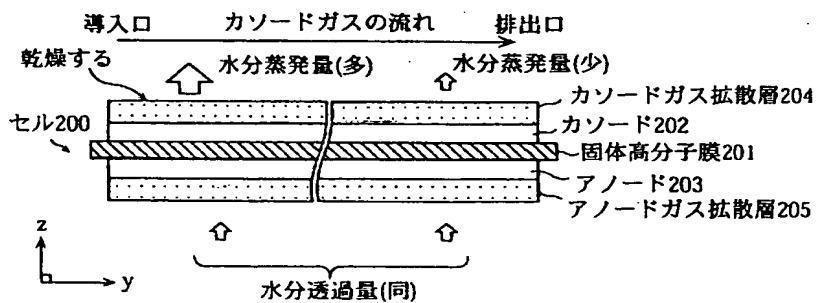
【図3】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月26日(2000.4.26)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】まず固体高分子膜として、フッ素系陽イオン交換樹脂膜(例えば厚み50 $\mu$ mのDuPont社製Nafion 112膜)を所定の寸法に合わせて用意する。なお固体高分子膜はフッ素系に限らず、これ以外の陽イオン交換樹脂

脂であってもよい。アノードガス拡散層は、まず厚さ約200 $\mu$ mのカーボンペーパーをPTFE分散溶液に浸漬する。この浸漬後、さらにカーボンペーパーの前記第二領域252に相当する領域にPTFE分散溶液を噴霧し、第一領域251と第二領域252とに対応する領域のPTFEの含浸量に差をつける。このときのPTFEの含浸量は、例えば第一領域251が10wt%、第二領域252が30wt%となるように調整する。その後、カーボンペーパーを約380℃で1時間乾燥させてアノードガス拡散層を完成する。

フロントページの続き

(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 DD06 EE05 EE08  
EE18 HH00 HH02 HH05  
5H026 AA06 CC03 CC08 CX03 EE05  
EE18 HH00 HH02 HH05  
5H027 AA06

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-236976

(P2001-236976A)

(43) 公開日 平成13年 8月31日 (2001. 8. 31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M	8/04 K 5 H 0 1 8
	4/86		4/86 H 5 H 0 2 6
	4/96		4/96 H 5 H 0 2 7
	8/02		8/02 E
	8/10		8/10
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-44094(P2000-44094)

(22) 出願日 平成12年 2月22日 (2000. 2. 22)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 株本 浩揮

大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

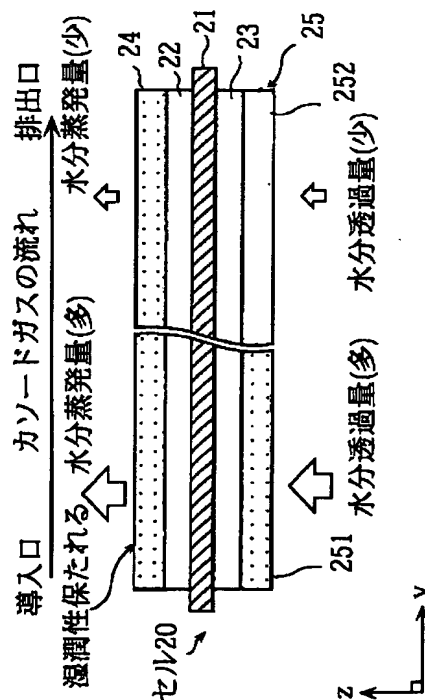
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子型などの燃料電池において、運転時に固体高分子膜を全体にわたって均一的に湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 カソードガスの流れに沿って、カソードガス導入口（開孔部64）付近に対向するアノードガス拡散層25の領域を第一領域251、これ以外の領域を第二領域252とする。そして第一領域251中のPTFE含有量をアノードガス拡散層25の5wt%、第二領域252のPTFE含有量を30wt%にそれぞれ調整することによって、第一領域251の水分透過性を第二領域252よりも向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、

前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とするとき、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記アノードガス拡散層は、前記第二領域の撥水性よりも低いことにより、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】 前記アノード側のガス拡散層には撥水材が含まれ、前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量よりも少ないことを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項4】 前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量の0.3～0.93倍であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池。

【請求項5】 前記第一領域の撥水材含有量が、アノード側のガス拡散層の10～90wt%であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池。

【請求項6】 前記撥水材はフッ素樹脂であることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の型燃料電池。

【請求項7】 前記第一領域に親水材が含まれることにより、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項8】 前記アノード側のガス拡散層は、多孔性カーボンペーパーを芯体とし、前記第一領域に合わせて親水性カーボンブラックが充填され、前記第二領域に合わせて前記カーボンブラックよりも親水性の低い撥水性カーボンブラックが充填されてなることを特徴とする請求項7に記載の燃料電池。

【請求項9】 前記親水性カーボンブラックは比表面積が $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項8に記載の燃料電池。

【請求項10】 前記撥水性カーボンブラックは比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項8または9に記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体高分子型燃料電池などの燃料電池において、セル内における固体高分子

膜の湿潤性を維持するための改良技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は通常、アノード側に水素を含むアノードガス、カソード側に酸素を含むカソードガス（酸化剤ガス）をそれぞれ供給し、水素と酸素を反応させて発電を行う。カソードガスには一般的に空気が用いられる。アノードガスには純水素ガスのほか、天然ガスやナフサ等の軽質炭化水素などの燃料ガスを改質して水素リッチな改質ガスとしたものが用いられる。

【0003】 燃料電池には様々な種類があるが、近年では固体高分子膜を電解質とする固体高分子型燃料電池（PEFC；Polymer Electrolyte Fuel Cell）の研究が積極的になされている。固体高分子型燃料電池は、例えば図6に示す従来のセル周辺構成の厚み方向断面図のように、フッ素系陽イオン交換樹脂等からなる電解質の固体高分子膜201の一方の面にカソード202と他方の面にアノード203とを配し、これを2枚のガス拡散層間204、205の間に配したセル200の構成を持つ。実用的な固体高分子型燃料電池は、このような基本構造を単位セルとして多数積層し、高出力を得ている。

【0004】 固体高分子型燃料電池は運転時において、固体高分子膜201のイオン導電性を高めて内部抵抗を下げるためにこれを湿潤させなければならない。セル200のカソード202側では発電反応によって生成水が生じるが、アノードガスやカソードガスをそのまま用いると、これらの周囲雰囲気中に水分が蒸発するので、固体高分子膜201を湿潤させるために例えば燃料電池に供給するアノードガスを予め加湿し、これによって固体高分子膜201を加湿する外部加湿方式が一般的に採られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記セル200の構成では、カソードガスがカソードガス拡散層204に対して最初に接触するカソードガス導入口付近（図中左上方付近）において、比較的大量の水分がカソードガス拡散層204側からカソードガス中に蒸発してしまい、セル200のカソードガス導入口付近における固体高分子膜201の湿潤性が、カソードガス排出口付近の固体高分子膜201の湿潤性よりも低くなる傾向がある。このように固体高分子膜201における湿潤性に勾配があるが、これに対してカソードガス排出口付近の固体高分子膜201を過度に湿潤させるように調整すると、セル200のカソードガス導入口付近における燃料電池の発電効率を低下させてしまうおそれがある。特に、電極面積の小さなセルや、固体高分子膜201が薄い（特に $50\mu\text{m}$ 程度に至る）場合には当該膜中の水分量が限られるので、この問題の影響が拡大することが予想され、その対策を早急に講じる必要がある。

【0006】 このように、燃料電池の小型化と、その発電効率の維持を両立させるためには、いまだ技術改良の

余地があると考えられる。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は固体高分子型などの燃料電池において、運転時に固体高分子膜を全体にわたって均一的に湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な燃料電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する手段】上記課題を解決するため、本発明は固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池において、前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とすると、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成とした。

【0008】これによって、カソード側の酸化剤ガス導入口付近から固体高分子膜の水分が蒸発しても、アノード側から十分な量の水分が良好に透過して固体高分子膜に供給されるので、固体高分子膜の乾燥が抑制され、その湿潤性を均一的に保つことができる。したがって固体高分子膜の導電性が保持され、安定した発電が行われることとなる。

【0009】このような水分透過性の調整は、アノード側のガス拡散層の撥水性を第一領域と第二領域とで異なるように調節することによって実現できる。これは具体的には、前記アノード側のガス拡散層に撥水材を含ませ、前記第一領域の撥水材含有量が、前記第二領域の撥水材含有量よりも少なくなるように設定することによって実現できる。

【0010】なお、ここでいう水分透過性は、具体的にはガス拡散層の片面側に水を接触させ、反対側に透過した水の量をガス中に蒸発させて、その水蒸気量から算出測定することができる。この場合、撥水材の一例としてはフッ素樹脂を用いることができる。また、アノード側のガス拡散層の水分透過性の調整は、前記第一領域に親水材を含ませ、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高くなるように構成しても実現することができる。これは具体的にはアノード側のガス拡散層を多孔性カーボンペーパーの芯体を用いて作製し、前記第一領域に親水性カーボンブラックを充填し、前記第二領域に前記親水性カーボンブラックより親水性の低い撥水性カーボンブラックを充填することによって実現できる。

【0011】

【発明の実施の形態】1. 実施の形態1

以下、本発明の燃料電池の一適用例（固体高分子型燃料電池）について説明する。

#### 1-1. セルユニットの構成

図1は、かかる本実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。本図に示すように、セルユニット10は全体として、カソード側チャンネルプレート60とアノード側チャンネルプレート50との間にセル20を配した構成を持つ。

【0012】セル20は固体高分子膜21、電極22、23（カソード22、アノード23）、カソードガス拡散層24、アノードガス拡散層25等で構成される。なお図1において、アノード23は固体高分子膜21の下面側にあるので破線で表示している。このセル20のカソード22側が、ガasket 40を介してカソード側チャンネルプレート60に重ねられている。また、アノード23側はガasket 30を介してアノード側チャンネルプレート50に重ねられている。これらカソード22とアノード23は各電極触媒が担持されたシート状成型体であって、触媒層とも呼ばれる。

【0013】カソード22とカソード側チャンネルプレート60の間、並びにアノード23とアノード側チャンネルプレート50の間には、前記各ガス拡散層24、25がそれぞれ介挿されている。これら各ガス拡散層24、25は、電極22、23とチャンネルプレート50、60との電流の流れを確保するものであって集電体層とも称される。アノード側チャンネルプレート50はフェノール樹脂などの樹脂材料にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、アノードガス拡散層25と対向する面（図1では下面）において、x方向を長手方向としてy方向に一定間隔毎にリブ56が並設され、これにより同方向にアノードガス（純水素または水素リッチな改質ガス）を流通させるチャンネル55が形成されている。

【0014】なお、本実施の形態1およびこれ以降の実施の形態において、アノードガスは加湿されてセルユニット10に供給されるものとする。カソード側チャンネルプレート60はアノード側チャンネルプレート50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、カソードガス拡散層24と対向する面において、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブが並設され、これにより同方向にカソードガス（空気などの酸化剤ガス）を流通させるチャンネルが形成されている。

【0015】さらに、固体高分子膜21、ガasket 30、40、アノード側チャンネルプレート50、カソード側チャンネルプレート60には内部マニホールドを形成するために、各主面の四隅に開孔部61～64、41～44、211～214、31～34、51～54（44、214、34、54は不図示）が設けてあり、このうち開孔部53、33、213、43、63によりアノード側チャンネルプレート50のチャンネル55にアノードガスが供給され、開孔部51、31、211、41、61から排出される。また、開孔部54、34、214、44、64によりカソード側チャンネルプレート60のチャンネルにカソードガスが供給され、開孔部52、32、212、42、62から排出される。

【0016】このような各開口部31、…のうち、カソー

ドガス拡散層24へのカソードガス導入口としては開口部64が位置する。なおセルユニット10は、実際には高出力の電力が取り出せるように仕切板を介して複数個積層され、その両端が一对の端板で固定された構成（セルスタック）に組み上げられている。

【0017】ここにおいて、本実施の形態1の主な特徴はセル20の構成にある。次に、固体高分子膜21を中心とするセル20の各構成について詳細に説明する。

#### 1-2. セル構成

固体高分子膜21は、パーフルオロカーボンスルホン酸などのフッ素系陽イオン交換樹脂からなる電解質膜であり、ここでは面積 $144\text{cm}^2$ 、x方向幅 $12\text{cm}$ ×y方向長さ $12\text{cm}$ ×z方向厚さ約 $50\mu\text{m}$ のサイズに設定されている。

【0018】電極22（23）は、固体高分子膜21よりやや小型のカーボンブラックからなる膜状電極（電極面積 $100\text{cm}^2$ 、x方向幅 $10\text{cm}$ ×y方向長さ $10\text{cm}$ ×z方向厚さ $20\mu\text{m}$ ）であって、当該電極22、23とサイズがほぼ同じカソードガス拡散層24（アノードガス拡散層25）の表面に積層しており、固体高分子膜21の主面の中央部分に合わせて、ホットプレスにより圧着されている。

【0019】なお各ガス拡散層24、25は、厚みが約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーを芯体とし、これにカーボンブラックが充填されて構成される。当該各ガス拡散層24、25には、このほかに撥水材としてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）が塗布されている。なお撥水材としては、このほかにテトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体の中から選択することができる。

【0020】ここにおいて本実施の形態1の特徴は、アノードガス拡散層25が、セルユニット10内に導入されるカソードガスの流通方向（y方向）に沿って、撥水性の低い（例えば従来より撥水性の低い）第一領域251と、撥水性の高い第二領域252に分けられている点にある。これにより、撥水性の低い第一領域251が、固体高分子膜21および電極22、23を介し、z方向でカソードガス導入口付近（開口部64付近）のカソードガス拡散層24に対向した構成となっている。

【0021】なお第一領域251と第二領域252の各面積は、ここでは一例として互いに等面積（ $50\text{cm}^2$ ）に設定してあるが、本発明はこれに限らず、適宜面積を調節するように（例えば第一領域251をアノードガス拡散層25の1/3の面積に相当するように）してもよい。

#### 1-3. セルの作製方法

ここでは実施の形態1のセル20の作製方法を説明する。

【0022】まず固体高分子膜として、フッ素系陽イオン交換樹脂膜（例えば厚み $50\mu\text{m}$ のDuPont社製Nafion11

2膜）を所定の寸法に合わせて用意する。なお固体高分子膜はフッ素系に限らず、これ以外の陽イオン交換樹脂であってもよい。アノードガス拡散層は、まず厚さ約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーをPTFE分散溶液（PTFE/イソプロピルアルコール溶液）に浸漬する。この浸漬後、さらにカーボンペーパーの前記第二領域252に相当する領域にPTFE分散溶液を噴霧し、第一領域251と第二領域252とに対応する領域のPTFEの含浸量に差をつける。このときのPTFEの含浸量は、例えば第一領域251が10wt%、第二領域252が30wt%となるように調整する。その後、カーボンペーパーを約 $380^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させてアノードガス拡散層を完成する。

【0023】カソードガス拡散層は、厚さ約 $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーをPTFE分散溶液に含浸させる。このときPTFEの含浸量が全体的に25wt%になるように調整し、約 $380^\circ\text{C}$ で1時間焼成して作製する。このように作製した各ガス拡散層の表面に、白金担持カーボン：Nafion：PTFEの重量比が100：20：10になるように調整したスラリーを塗布し、これを乾燥させてガス拡散層上に厚み約 $20\mu\text{m}$ の触媒層を形成する。

【0024】以上で作製した各構成要素を、アノードガス拡散層、アノード、固体高分子膜、カソード、カソードガス拡散層の順になるように積層し、ホットプレス処理（ $150^\circ\text{C}$ 、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、60sec）によって一体化する。これによりセル20が完成される。

#### 1-4. 燃料電池の動作と本実施の形態1の効果

このような固体高分子型燃料電池の稼働時においては、アノードガスとして加湿した水素ガス、カソードガスとして空気を供給する。これにより、アノード側に供給されるアノードガスの水素はプロトン（ $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）となり、固体高分子膜21中のスルホン酸基近くに保持された水などを伝ってカソード22側へ移動する。一方、カソード側に供給されるカソードガスの酸素は固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと化合して水を生じる（ $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ）。この化学反応機構（発電反応）によって生成する水、またはこれに加えてアノードガスとともにセルユニット10に供給される加湿水（外部加湿方式の場合）により、固体高分子膜21は湿润状態になり、その内部抵抗が低下して導電性を呈する。一方、固体高分子膜21からは電極22、23を介し、主にカソードガス中に水分が蒸発する。固体高分子膜21の湿润度は、これらの加湿水、生成水、蒸発水のバランスによって定まる。

【0025】ところで従来はこのような燃料電池の稼働中、前記図6の従来のセル周辺構造の厚み方向断面図に示すように、カソードガス拡散層204のカソードガス導入口付近（図中左上方付近、なお本実施の形態1では開口部64付近に相当する）において、固体高分子膜201の水分がカソードガス中に過度に蒸発する傾向があった。これは導入直後のカソードガスが比較的乾燥状態にある

ことが原因と考えられるが、これによってカソードガス導入口付近における固体高分子膜201の湿潤性が失われて導電性が低下し、発電効率に悪影響を生じる傾向があった。

【0026】そこで本実施の形態1では、開口部64付近のカソードガス拡散層24に固体高分子膜21を介して対向するアノードガス拡散層25の領域（第一領域251）の撥水性を低減し、この部分の水分透過性を高めた構成とした。これによって、図2の本実施の形態1におけるセル周辺構造の厚み方向断面図に示すように、開口部64付近のカソードガス拡散層24から固体高分子膜21の水分が蒸発しても、アノードガス拡散層25の第一領域251からアノードガス中の水分が固体高分子膜21に十分に供給され、湿潤状態が保たれる。その結果、固体高分子膜21の導電性は均一化が図られ、良好な安定性のもとに優れた発電効率を発揮することが可能となる。

【0027】以下、本発明の別の実施の形態について説明する。

## 2. 実施の形態2

本実施の形態2の全体的な構成は図1に示したものとほぼ同様であり、その主たる特徴はアノードガス拡散層25にある。

### 2-1. セル構成

実施の形態1では、アノードガス拡散層25の第一領域251と第二領域252とで撥水材の含有量を調節する例を示した。本実施の形態2では、アノードガス拡散層25の芯体となる多孔性カーボンペーパーに対し、第一領域251に相当する領域に親水性カーボンブラックを充填し、第二領域252に相当する領域に撥水性カーボンブラックを充填した構成を特徴とする。このような構成により、第1領域の水分透過性が第2領域の水分透過性よりも高いアノードガス拡散層25となっている。

### 【0028】2-2. セルの作製方法

ここでは実施の形態2のアノードガス拡散層の作製方法を説明する。アノードガス拡散層は、厚さ約200 $\mu$ mの多孔性カーボンペーパーをPTFE分散溶液に浸漬する。この後、カーボンペーパーを380℃で1時間焼成し、PTFE含有量が15wt%になるように調整する。

【0029】次に、互いに比表面積の異なる2種類のカーボンブラックaおよびbを用意する（aとbの一例、a；

比表面積56m<sup>2</sup>/gのデンカブラック（電気化学工業製）、b；比表面積254m<sup>2</sup>/gのバルカンXC-72（キャボット製））。これらのカーボンブラックaおよびbの分量をそれぞれ調合し、PTFEと混合してスラリーとし、調合の仕方によってカーボンブラックの親水性および撥水性を設定する。カーボンブラックの比表面積が大きいほど親水性が高まり、小さいほど撥水性が高まる。本実施の形態2では、カーボンペーパーの第一領域に比表面積が140m<sup>2</sup>/gになるように調合したカーボンブラック（これを親水性カーボンブラックとする）、第二領域に比表面積が56m<sup>2</sup>/g（デンカブラック100%）のカーボンブラック（これを撥水性カーボンブラックとする）の各スラリーをそれぞれ塗布し、各カーボンブラックを充填する。そしてこの後、380℃、1時間の焼成を行う。

【0030】以上でアノードガス拡散層が作製される。

### 2-3. 本実施の形態2の効果

以上の構成を有する本実施の形態2の燃料電池によれば、稼働時には第一領域251における比表面積の大きい親水性カーボンブラックによってアノードガス中の水分が確保され、固体高分子膜21側への水分透過性が良好になる。したがって実施の形態1と同様に、カソードガス導入口付近において固体高分子膜21が乾燥するのが効果的に抑制される。

【0031】また本実施の形態2では、親水性および撥水性カーボンブラックのブレンドの仕方によって、アノードガス拡散層25の水分透過性の微妙な調整が行えるといった利点も有している。

## 3. 性能比較実験

### 3-1. 各セルの作製

本発明の効果を確認するため、実施の形態1および2に基づいて複数のセルを作製し、発電試験を行った。

【0032】実施の形態1のセルとしては、第二領域252のPTFE含有量を30wt%に固定しつつ、第一領域251のPTFE含有量を5～28wt%の間で変化させて5種類作製し、これらをセル1～5とした。また第一領域251と第二領域252の各PTFE含有量が同一（30wt%）のものを作製し、これを比較例セル6とした。これらのセル1～6の仕様を表1に示す。

【0033】

【表1】

	ガス入口側PTFE 含有量:A (wt%)	ガス出口側PTFE 含有量:B (wt%)	A/B
セル1	5	30	0.17
セル2	10	30	0.33
セル3	15	30	0.5
セル4	22	30	0.73
セル5	28	30	0.93
セル6	30	30	1.0

【0034】次に実施の形態2のセルとしては、第二領域252のカーボンブラックの比表面積を $56\text{m}^2/\text{g}$ に固定しつつ、第一領域251のカーボンブラックの比表面積を $85\sim 254\text{m}^2/\text{g}$ の間で変化させて4種類作製し、これらをセル8～11とした。またこれとは逆に、第一領域251のカーボンブラックの比表面積を $254\text{m}^2/\text{g}$ に固定しつつ、第二領域252のカーボンブラックの比表面積を $56\sim 140\text{m}^2/\text{g}$ の間で変化させて4種類作製し、これらをセル13～1

6とした。さらに、第一領域251と第二領域252の各カーボンブラックの比表面積が同一（ $56\text{m}^2/\text{g}$ および $254\text{m}^2/\text{g}$ ）のものを2種類作製し、これを比較例セル7および12とした。

【0035】これらのセル7～16の仕様を表2に示す。

【0036】

【表2】

	ガス入口側カーボンブラック の比表面積:C ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ガス出口側カーボンブラック の比表面積:D ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
セル7	56	56
セル8	85	56
セル9	95	56
セル10	140	56
セル11	254	56
セル12	254	254
セル13	254	140
セル14	254	95
セル15	254	86
セル16	254	56

【0037】このように作製したセル1～16を以下の条件で運転し、セル電圧の経時変化を調べた。

(運転条件)

電流密度； $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 、セル内運転温度； $80^\circ\text{C}$

燃料ガス；純水素

酸化剤ガス；空気

燃料ガス利用率；70%

酸化剤ガス利用率；40%

加湿条件；燃料ガス加湿温度  $90^\circ\text{C}$ 、酸化剤ガスは無加湿

運転時間；起動後安定したとき（数十時間後）のセル電圧の性能で測定比較

以上の運転条件により得られた各セル1～16の実験データを図3～図5にまとめた。図3はセル1～6、図4はセル7～11、図5はセル12～16の各実験データをそれぞれ示している。なお各図中において、Aは第一領域のPTFE含有量、Bは第二領域のPTFE含有量、Cは第一領域のカーボンブラック（親水性カーボンブラック）の比表面積、Dは第二領域のカーボンブラック（撥水性カーボンブラック）の比表面積をそれぞれ表す。

【0038】これらについて順次考察を行う。

### 3-2. 実験結果の考察

まず図3から、セル2～5は、セル1および比較例セル6に比べて優れたセル電圧を発揮することが窺える。これは、固体高分子膜からカソードガス中へ蒸発した水分が、第一領域251から固体高分子膜中に供給されるアノードガスの水分によって補われ、膜の湿潤性が均一に維持された結果、良好な導電性が保たれたことを裏付ける

ものとみられる。

【0039】ここで、第一領域のPTFEの含有量を低下させたにもかかわらず性能が比較的優れなかったセル1に関しては、その特性結果を示した理由について次のように推論することができる。第一領域中の撥水材であるPTFEは、その量が少なくなるほど固体高分子膜に対して高い水分透過性を示し、当該固体高分子膜の湿潤性を確保できる反面、量が少なすぎるとこの領域のアノードガス拡散層の撥水性が悪化して水が滞留してしまい、アノードガスのガス拡散性能の低下を招いてしまう。

【0040】しかしながらセル2～4のように、PTFEの含有量を適切に低減した構成の場合には、ガス拡散層中に酸化剤ガスが程良く供給されながらも、固体高分子膜の湿潤性とガス供給量とのバランスをとることができる。このような実験結果より、第二領域に対する第一領域のPTFE含有量の比は、 $0.3\sim 0.93$ の間に収まる程度が特に望ましいと言える。

【0041】また、ここでは詳細な説明を省くが、アノードガス拡散層における第一領域中のPTFE含有量は、表現を変えれば $10\text{wt}\%$ 以上 $90\text{wt}\%$ 以下の範囲が適当であることがわかっている。 $10\text{wt}\%$ 未満の場合には、上記セル1の性能と同様になってしまい、 $90\text{wt}\%$ を超えるとカーボンペーパーが目詰まりを起こすので望ましくない。

【0042】続いて図4を見る。ここではセル7～11の実験データを示している。当図が示すように、第一領域のカーボンブラックの比表面積が増大する（親水性が増大



する)に従ってセル電圧が増加する。特に、第一領域のカーボンブラックの比表面積が $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上になると(セル10および11)、セル電圧の増加が顕著になる。このように第一領域のカーボンブラックの比表面積が増大すると、カーボンブラックの親水性が増大してアノードガス拡散層の水分透過性がよくなり、カソードガス導入口付近の固体高分子膜に水分が良好に補給されるようになる。ここで実際に作製できるセル構成を考慮すると、第一領域のカーボンブラック(親水性カーボンブラック)の比表面積の好ましい範囲は、 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上といえることができる。

【0043】また、次の図5に示されるように、第二領域のカーボンブラックの比表面積が約 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下になり、撥水性が向上すると(セル14~16)、第二領域に対向するカソードガス拡散層内の水の滞留が改善され、この領域のガス拡散性が向上して、セル電圧の増加が顕著になる。ここで実際に作製できるセル構成を考慮すると、第二領域のカーボンブラック(撥水性カーボンブラック)の比表面積の好ましい範囲は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下といえることができる。

【0044】なお、ここで図4におけるセル12やセル13のように、第二領域のカーボンブラックの比表面積が高いと、当該カーボンブラックの水分透過量が多くなり、第二領域に対向するカソードガス拡散層内に水の滞留が生じる。この結果、発電効率が悪くなるので、あまり望ましくない。

#### 4. その他の事項

上記各実施の形態では、カソードガスとアノードガスの流れがx-y方向で直交するセルユニットに基づいて説明したが、セルユニットの構成はこれに限定せず、例えば各ガスの流れが平行な構成のセルユニットであってもよい。

【0045】また本発明は、実施の形態で挙げた構成よりも小さいセル構成や、固体高分子膜が薄い(特に $50\mu\text{m}$ 程度に至るほどの厚み)を有する場合に適用してもよい。これらの構成では、固体高分子膜中に存在する水分量が比較的限られるので、本発明により保湿効果を得る

ことによって、いっそう発電効率を向上させることが可能となる。

【0046】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明は固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードが配され、カソードとアノードの各外側にガス拡散層が配されてなるセル構成を有し、カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する燃料電池であって、前記アノードガス拡散層は、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス導入口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第一領域、カソード側のガス拡散層の酸化剤ガス排出口付近に対向するアノード側のガス拡散層の領域を第二領域とすると、第一領域の水分透過性が第二領域の水分透過性よりも高い構成であるため、カソードガス導入口付近からの固体高分子膜の水分が、カソードガス中に蒸発しても、アノードガス中の水分が良好に固体高分子膜に吸収され、固体高分子膜の湿潤性が均一に保たれる。この結果、安定した発電を行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】実施の形態1のセル周辺構成の断面図である。

【図3】実験結果を示すグラフ(セル1~6)である。

【図4】実験結果を示すグラフ(セル7~11)である。

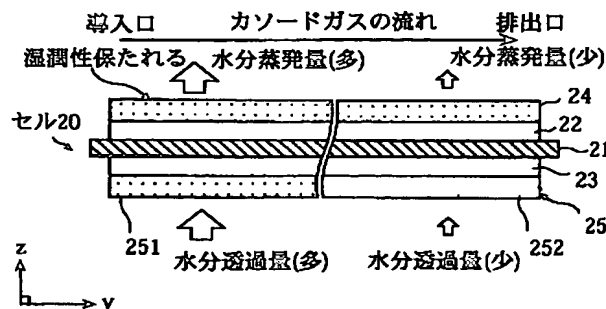
【図5】実験結果を示すグラフ(セル12~16)である。

【図6】従来のセル周辺構成の断面図である。

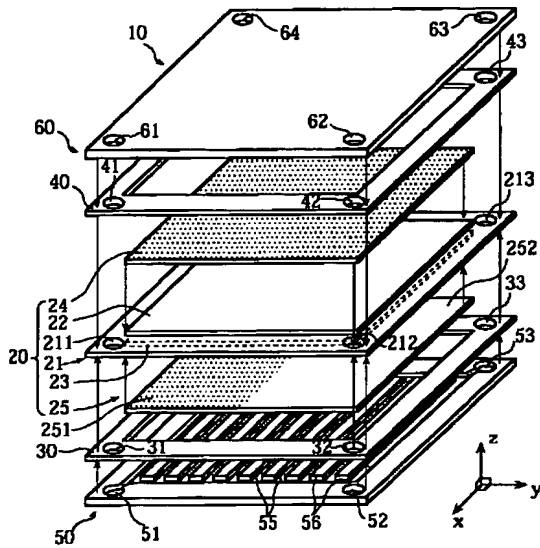
【符号の説明】

- 10 セルユニット
- 20 セル
- 21 固体高分子膜
- 24 カソードガス拡散層
- 25 アノードガス拡散層
- 251 第一領域
- 252 第二領域

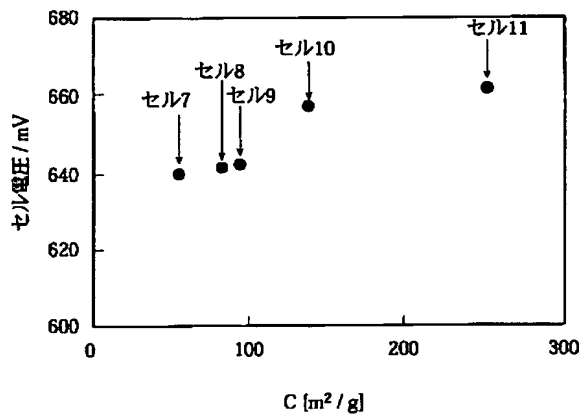
【図2】



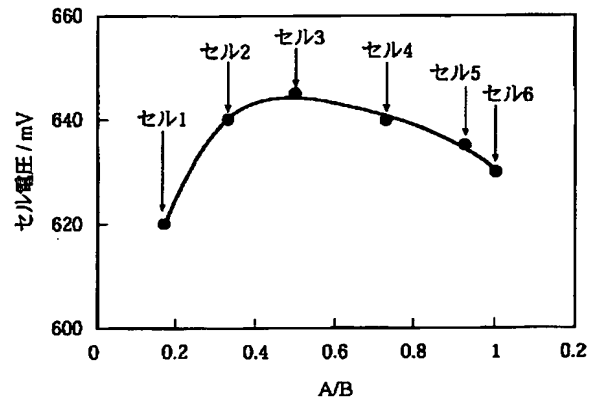
【図1】



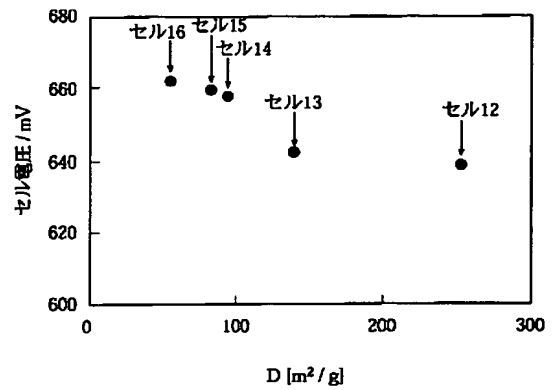
【図4】



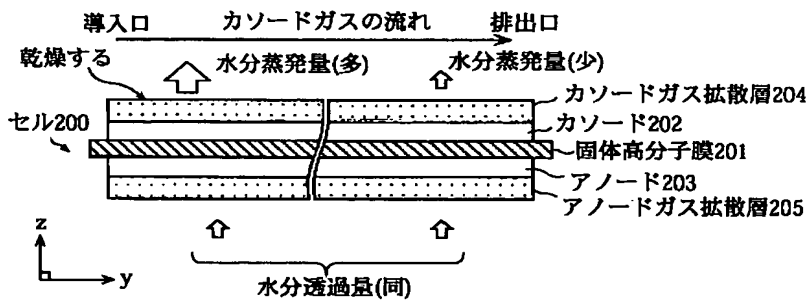
【図3】



【図5】



【図6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月26日(2000.4.26)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】まず固体高分子膜として、フッ素系陽イオン交換樹脂膜(例えば厚み50 $\mu$ mのDuPont社製Nafion 112膜)を所定の寸法に合わせて用意する。なお固体高分子膜はフッ素系に限らず、これ以外の陽イオン交換樹脂

脂であってもよい。アノードガス拡散層は、まず厚さ約200 $\mu$ mのカーボンペーパーをPTFE分散溶液に浸漬する。この浸漬後、さらにカーボンペーパーの前記第二領域252に相当する領域にPTFE分散溶液を噴霧し、第一領域251と第二領域252とに対応する領域のPTFEの含浸量に差をつける。このときのPTFEの含浸量は、例えば第一領域251が10wt%、第二領域252が30wt%となるように調整する。その後、カーボンペーパーを約380℃で1時間乾燥させてアノードガス拡散層を完成する。

フロントページの続き

(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 DD06 EE05 EE08  
EE18 HH00 HH02 HH05  
5H026 AA06 CC03 CC08 CX03 EE05  
EE18 HH00 HH02 HH05  
5H027 AA06